

Lichtstreuung
von entmischten hochpolymeren Lösungen
in einem Strömungsgefälle

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

FRANZ BURKHARDT
aus Basel und Ruschein (GR)

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1960

1955



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Lichtstreuung
von entmischten hochpolymeren Lösungen
in einem Strömungsgefälle

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

FRANZ BURKHARDT
aus Basel und Ruschein (GR)

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1960

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Proff. Dr. W. KUHN und Dr. H. F. GRÜN.

Basel, den 24. Mai 1955.

Prof. Dr. L. VONDERSCHMITT
Dekan

Herrn FRANZ BURKHARDT wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 24. Mai 1955 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 24. Mai 1955 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*«Lichtstreuung von entmischten hochpolymeren Lösungen
in einem Strömungsfälle»*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Untersuchungen über die Entmischung verdünnter Lösungen makromolekularer Substanzen. I

Einfluss des Polymerisationsgrades auf die Grenze der Entmischung und auf das Verhalten der entmischten Systeme in einem Strömungsgefälle. Beispiel des Systems
Benzol-Polystyrol-Äthylcellulose

1. Einleitung. – Löst man zwei verschiedene hochpolymere Substanzen, zum Beispiel Polystyrol und Äthylcellulose, in einem Lösungsmittel, zum Beispiel in Benzol, so tritt schon bei relativ niedrigen Konzentrationen (1–3% Polymer) Entmischung, das heisst eine Ausbildung von zwei getrennten Phasen auf¹⁾. Dabei ist zunächst die eine Phase in Form von kleinen Tröpfchen in der anderen suspendiert. Eine Trennung der Emulsion tritt je nach dem Dichteunterschied zwischen den beiden Phasen, welcher 0,1–0,01% oder geringer sein kann, nur bei konstanter Temperatur und auch dann erst im Verlauf von Stunden oder von Tagen ein. Die Phasentrennung ist temperaturabhängig. Sie kann im allgemeinen *durch Temperaturerhöhung rückgängig gemacht* werden. Es gibt jedoch auch Fälle, bei welchen die Entmischung *bei steigender Temperatur ausgeprägter* wird, bzw. eintritt, so z. B. das System Polystyrol-Polymethylmethacrylat-Benzol.

Wie von SILBERBERG & KUHN^{2) 3)} durchgeführte Untersuchungen am System Polystyrol-Äthylcellulose-Benzol zeigten, lässt sich die Entmischung nicht nur durch eine Temperaturänderung, sondern auch *durch das Anlegen eines Strömungsgefälles rückgängig machen*. Berücksichtigt man, dass zwischen den beiden Phasen, also zwischen den Tröpfchen und der sie umgebenden Lösung, eine endliche, aber sehr kleine Grenzflächenspannung herrscht, so versteht man, dass die Tröpfchen im Strömungsgefälle eine Deformation erleiden und bei genügend hohem Strömungsgefälle so stark in die Länge gezogen werden, dass es zu einer massiven Erhöhung der Grenzfläche und schliesslich zu Aufhebung der Entmischung kommt. In der erwähnten Arbeit konnte die Grösse und das Achsenverhältnis der bei verschiedenen Strömungsgefällen vorliegenden Tröpfchen bestimmt und ein kritisches Strömungsgefälle beobachtet werden, bei welchem die geometrisch-optische Lichtstreuung verschwindet. Letzteres ist eine Erscheinung, die in der zitierten Arbeit als Kriterium für eine Aufhebung der Entmischung des Systemes bei einem bestimmten Strömungsgefälle gedeutet wurde.

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit bildete die Frage, *wie die beobachteten Phänomene vom Polymerisationsgrad der Hochpolymeren abhängen* und wie im einzelnen *der Übergang* von den im Strömungsgefälle langgezogenen Teilchen *zur homogenen Lösung* erfolgt. Die neuen Ergebnisse zeigen, dass an den früher gemachten

¹⁾ A. DOBRY & F. BOYER-KAWENOKI, J. Polymer. Sci. 2, 90 (1947).

²⁾ A. SILBERBERG & W. KUHN, Nature 170, 450 (1952); J. Polymer. Sci. 13, 21 (1954).

³⁾ A. SILBERBERG, Dissertation, Basel 1952.

Aussagen gewisse Korrekturen anzubringen sind. Während zunächst der Eindruck entstanden war, dass das Verschwinden der geometrisch-optischen Streufigur und damit die Ausbildung einer homogenen Lösung bei steigendem Strömungsgefälle fast *plötzlich* vollzogen wird, zeigen die neuen, mit einer empfindlicheren Anordnung gemachten Messungen, dass beim Verschwinden des geometrisch-optischen Streubildes die Intensität der Streuung und damit die optische Inhomogenität der Suspension *zunächst nur wenig geändert wird*. Bei diesen Werten des Strömungsgefälles überwiegt vielmehr eine mit der alten Anordnung kaum wahrnehmbare, nicht stark richtungsabhängige *Interferenzstreuung*, welche bei weiterer Steigerung des Strömungsgefälles langsam und stetig auf null bzw. auf die Intensität des Streuuntergrundes der homogenen Lösung abfällt. Wir werden sehen, dass auch in diesem Gebiete die Verhältnisse bis zu einem gewissen Grad erfasst und zu Aussagen über Grösse und Form der in der Lösung vorhandenen Tröpfchen verwertet werden können.

2. Die Versuchslösungen. – Wie bereits erwähnt sind unsere Messungen am System Polystyrol-Äthylcellulose-Benzol ausgeführt worden. Während im Falle der Äthylcellulose technische Produkte mit verschiedenen Molekulargewichten zur Verfügung standen, wurde zur Bereitstellung verschieden hochmolekularer Polystyrolproben eine fraktionierte Fällung vorgenommen. Ausgehend von einer 1–2-proz. Lösung eines technischen Polystyrols vom mittleren Molekulargewicht 400 000 in Benzol konnten durch mehrmaliges Füllen mit Methanol eine Reihe von Fraktionen mit verschiedenen Molekulargewichten erhalten werden. Sowohl die Molekulargewichte der Polystyrolproben als auch die der Äthylcelluloseproben wurden aus den mit Hilfe eines OSTWALD-Viskosimeters bestimmten $[\eta]$ -Werten berechnet.

Im Falle der Polystyrolproben wurde hierfür eine von BOUNDRY & BOYER⁴⁾ angegebene experimentell ermittelte Beziehung benützt, und im Falle der Äthylcellulose eine von W. KUHN & H. KUHN abgeleitete theoretische Beziehung⁵⁾ unter Benützung der von den Autoren in einer anderen Arbeit⁶⁾ angegebenen Werte für die in der Gleichung auftretenden Parameter.

Tabelle 1. Mittleres Molekulargewicht $\bar{M}$ der für die Herstellung der Lösungen L-1 bis L-4 (siehe Tab. 2) verwendeten Proben von Polystyrol und Äthylcellulose

Bezeichnung der Polystyrolproben	mittleres Mol.-Gew.	Bezeichnung der Äthylcelluloseproben	mittleres Mol.-Gew.
PS-1	220 000	AeC-1	53 000
PS-2	510 000	AeC-2	71 000
PS-3	800 000	AeC-3	84 000
PS-4	1 360 000	AeC-4	95 000
PS-S*)	190 000	AeC-S*)	65 000
*) PS-S und AeC-S bezeichnen die in der zitierten Arbeit von SILBERBERG & KUHN ²⁾ verwendeten Präparate von Polystyrol und Äthylcellulose.			

Unter Benützung dieser Hochpolymeren wurden benzolische Lösungen in der Weise hergestellt, dass je die Substanzen vom niedrigsten, mittleren und höchsten Molekulargewicht, also die in Tab. 1 in derselben Zeile stehenden Präparate, z. B. PS-1 und AeC-1, sodann PS-2 und AeC-2 usw. nebeneinander zur Herstellung der Lösungen L-1, L-2 usw. verwendet wurden. Die in Tab. 2 angegebenen Zusammensetzungen der Lösungen wurden so gewählt, dass die Ent-

⁴⁾ R. H. BOUNDY & R. F. BOYER, «Styrene», S. 334, Verlag Reinhold, New York 1952.

⁵⁾ W. KUHN, H. KUHN & P. BUCHNER, *Ergebn. exakt. Natwiss.* 25, 40 (1951).

⁶⁾ W. KUHN & H. KUHN, *Helv.* 26, 1450 (1943).

mischungstemperatur für jede der Lösungen in der Nähe von 30°C lag (siehe die letzte Kolonne von Tab. 2), und dass die Volumina der beiden bei der Entmischung entstehenden Phasen ungefähr gleich gross waren.

Tabelle 2. Zusammensetzung und Entmischungstemperatur der für die Versuche verwendeten Polymerlösungen L-1 bis L-4

Lösung	Gesamtpolymer in %	davon PS in %	AeC in %	Entmischungstemperatur °C
L-1	2,875	PS-1 33	AeC-1 67	26,5
L-2	2,475	PS-2 38,3	AeC-2 61,7	32,7
L-3	1,881	PS-3 33	AeC-3 67	29,5
L-4	1,302	PS-4 33,1	AeC-4 66,9	31,0
L-S*)	2,8	PS-S 39,3	AeC-S 60,7	31,7

*) Siehe Anmerkung von Tab. 1.

3. Temperaturabhängigkeit der relativen Volumina der bei der Entmischung der Versuchslösungen entstehenden Phasen. – Im Hinblick auf die theoretische Auswertung der Lichtstreuung ist die Frage von Wichtigkeit, ob sich in dem untersuchten Temperaturgebiet das Verhältnis der Volumina der beiden bei der Entmischung der Lösungen entstehenden Phasen wesentlich ändert oder nicht. Zur Klärung dieser Frage wurden die Versuchslösungen in Glasrohre eingeschmolzen

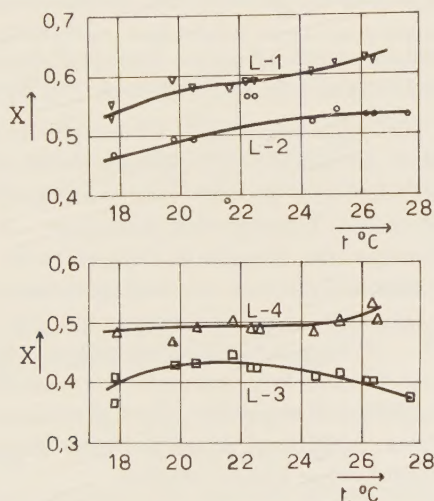


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der relativen Volumina der bei der Entmischung der Versuchslösungen L-1 bis L-4 (siehe Tab. 2) entstehenden Phasen.

X: Volumenbruch der unteren, spezifisch schweren Phase

und in ein dickwandiges, mit Wasser gefülltes Plexiglasgefäß gebracht. Dieses befand sich seinerseits in einem wassergefüllten, durchsichtigen Thermostaten, dessen Temperatur mit Hilfe eines Kontaktthermometers auf $1/100^\circ$ konstant gehalten wurde. Es wurde auf diese Weise erreicht, dass die Temperatur der Proben selbst um weniger als $1/1000^\circ$ schwankte. Innert 2 bis 14 Tagen trennten sich die beiden Pha-

sen in den meisten Fällen. Dabei war es zum Teil schwierig, die Phasentrennfläche zu bestimmen, da sich starke Menisken ausbildeten. In Fig. 1 sind die Ergebnisse der Beobachtungen dargestellt, und zwar ist der Volumenbruch X der unteren Phase gegen die Temperatur aufgetragen. Man sieht, dass die Volumenbrüche der Phasen im untersuchten Gebiet weitgehend konstant bleiben.

4. Unterschied der Brechungsindizes der bei verschiedenen Temperaturen bei der Entmischung entstehenden Phasen. – Messungen solcher Art wurden an der Lösung L-1 vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurde diese Lösung in eine planparallele Quarzglasküvette eingefüllt und es wurde die abgeschmolzene Küvette in

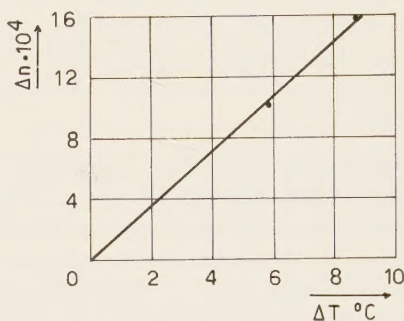


Fig. 2. Unterschied der Brechungsindizes der bei verschiedenen Temperaturen bei der Entmischung der Versuchslösung L-1 (siehe Tab. 2) entstehenden Phasen

Der Unterschied der Brechungsindizes Δn ist aufgetragen gegen ΔT , d. h. gegen die Differenz zwischen der kritischen Entmischungstemperatur der Lösung ($26,5^\circ$) und der Temperatur, bei welcher die Entmischung der Lösung und die Beobachtung der Δn -Werte vorgenommen wurde.

den oben beschriebenen, auf $1/1000^\circ$ konstanten Thermostaten gebracht. Der Unterschied der Brechungsindizes der bei der Entmischung entstehenden Phasen wurde darauf bei verschiedenen Temperaturen durch Beobachtung des Winkels der an der Phasengrenzfläche eintretenden *Totalreflexion* bestimmt. Weiterhin wurde mit einem PULFRICH-Refraktometer bei denselben Temperaturen der Brechungsindex der oberen Phase, welche sich leicht abtrennen liess, gemessen. In Fig. 2 sind die so bestimmten Δn -Werte in Funktion von ΔT aufgetragen (vgl. Legende zu Fig. 2). Eine Bestimmung bei $\Delta T = 3^\circ$ liess sich nicht durchführen, da sich nach Trennung der beiden Phasen auch nach Wochen keine ebene Phasentrennfläche mehr ausbildete.

Die in Fig. 2 eingezeichneten Messpunkte liegen praktisch auf einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden. Auf Grund dieses Befundes kann für die Temperaturabhängigkeit von Δn näherungsweise gesetzt werden:

$$\Delta n = 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta T.$$

Die n - und Δn -Werte, welche im Falle der Lösung L-1 den verschiedenen in den folgenden Versuchen benutzten ΔT -Werten entsprechen, sind in den ersten 3 Zeilen der Tab. 3 aufgeführt. Der für $\Delta T = 6^\circ$ angegebene Wert ist direkt gemessen (siehe Fig. 2), während die übrigen aus der experimentell bestimmten Fig. 2 entnommen, also aus Messwerten interpoliert oder extrapoliert sind. In der letzten Spalte der Tab. 3 ist noch der Volumenbruch X (Volumen der unteren Phase geteilt durch Gesamtvolumen) der bei der Trennung entstehenden Phasen eingetragen.

In der untersten Zeile von Tab. 3 sind die entsprechenden Angaben für die in der Arbeit von SILBERBERG & KUHN²⁾ benutzte Lösung angegeben.

Tabelle 3. *Brechungsindex und Unterschied der Brechungsindices der bei der Entmischung entstehenden Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur*

Lösung	ΔT	n	Δn	X
L-1	6,0	1,520	$10,8 \cdot 10^{-4}$	0,575
L-1	3,0	1,518	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,584
L-1	1,6	1,517	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,600
L-S	10,0	1,50	$15,3 \cdot 10^{-4}$	

Die in der Tabelle für den Brechungsindex n und den Volumenbruch X angegebenen Werte wurden direkt gemessen, während die Werte für den Brechungsindexunterschied Δn zum Teil durch Interpolation aus Fig. 2 entnommen wurden.

5. Die Versuchsanordnung. – Für die Erzeugung eines Strömungsgefälles in der bei der Phasentrennung bei verschiedenen Temperaturen entstehenden Emulsion wurde im wesentlichen der von SILBERBERG & KUHN²⁾ beschriebene Strömungsapparat verwendet. Er ist im Querschnitt in Fig. 3 abgebildet. Er besteht im wesentlichen aus einem feststehenden, äusseren Zylinder A und einem inneren, rotierenden Zylinder B. Am äusseren Zylinder sind schräggestellte Flügelchen angebracht, welche eine Phasentrennung verhindern, bzw. eine Wiedermischung der Phasen erleichtern. Bezüglich der weiteren Einzelheiten verweisen wir auf den Text zu Fig. 3 und auf die zitierte Arbeit³⁾.

Lassen wir den inneren Zylinder mit der Winkelgeschwindigkeit ω rotieren, so stellt sich in der Flüssigkeit zwischen dem inneren und dem äusseren, feststehenden Zylinder ein Strömungsgefälle q ein. Dieses ist etwas vom Ort zwischen dem inneren und äusseren Zylinder abhängig. Bei der Auswertung unserer Messungen wurde für das herrschende Strömungsgefälle ein mittlerer Wert $\bar{q}$ zugrunde gelegt:

$$\bar{q} = \frac{2 \omega r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} = \frac{\omega r_i}{r_a - r_i} \frac{r_a}{r_i} \left[\frac{2 r_a}{r_a + r_i} \right] \quad (1)$$

r_i = Radius des inneren Zylinders

r_a = Radius des äusseren Zylinders

Als Bedingung dafür, dass im Apparat *laminare* Strömung herrscht, gilt auf Grund des REYNOLD'schen Kriteriums in unserem Falle:

$$R_e = \frac{\rho \omega}{\eta} r_a (r_a - r_i) < 1900 \quad (2)$$

ρ = Dichte der Lösung ω = Winkelgeschwindigkeit η = Viskosität der Lösung

Für das durch die Apparate- und anderen Konstanten sowie Gl. (1) und (2) bestimmte Strömungsgefälle q_{lam} , unterhalb dessen *laminare* Strömung herrscht, ergibt sich hieraus:

$$q_{lam} = 260 \text{ sec}^{-1}. \quad (2a)$$

Eine gegenüber den früheren Messungen wesentliche Änderung betrifft, wenigstens für einen Teil der Versuche, die Vorrichtung zur Beobachtung der an der strömenden Emulsion auftretenden *Lichtstreuung*. An Stelle der bei den früheren und auch bei den ersten nachfolgenden Versuchen benutzten Mattscheibe bzw. Photoplatte Z (Fig. 3 l. c. unten) wurde in der Folge ein *Photomultiplier* mit vorgeschalteter

Blende angebracht. Diese Blende, deren genaue Form aus Fig. 4 ersichtlich ist, konnte durch Drehung um ihren Mittelpunkt in verschiedene Orientierungen gebracht werden. Beispiel: Achse des Blendenausschnitts parallel oder senkrecht zur Längsachse der in der Emulsion im Strömungsgefälle befindlichen Teilchen, bzw. parallel

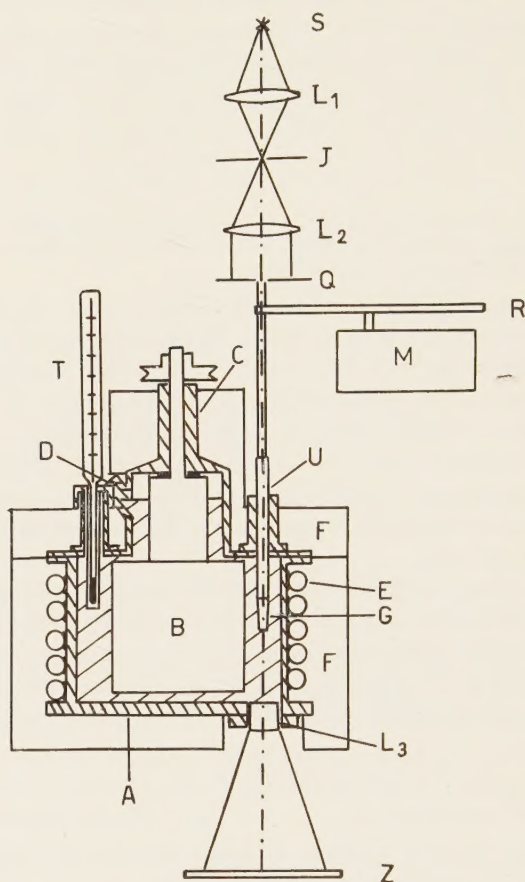


Fig. 3. *Apparat zur Erzeugung eines Strömungsgefälles mit optischer Einrichtung zur Beobachtung der bei einem bestimmten Strömungsgefälle durch die Lösung hervorgerufenen Lichtstreuung.*

- A Äusserer feststehender Zylinder
- B innerer rotierender Zylinder, geführt durch das Lager C
- D Stutzen zum Einfüllen der Versuchslösung
- E Kupferschlange zur Führung des Thermostatenwassers
- F Wärmeisulationsmantel
- T in die Versuchslösung eintauchendes Thermometer
- U durch ein Glasfenster G geschlossenes Rohr, durch welches das Primärlicht einfällt
- S Punktlampe
- L_1, L_2, L_3 Linsen
- J Punktblende
- Q Blende
- R durch den Synchronmotor M angetriebene Lichtunterbrecherscheibe
- Z Beobachtungsschirm

und senkrecht zur Translationsrichtung der Flüssigkeit am Orte der Beobachtung im Strömungsapparate. Es war auf diese Weise möglich, die Intensität des von der Emulsion in einen Raumwinkelausschnitt bestimmter Grösse gestreuten Lichtes in Abhängigkeit von der Anordnung des Raumwinkelausschnitts relativ zur streuenden strömenden Lösung festzustellen.

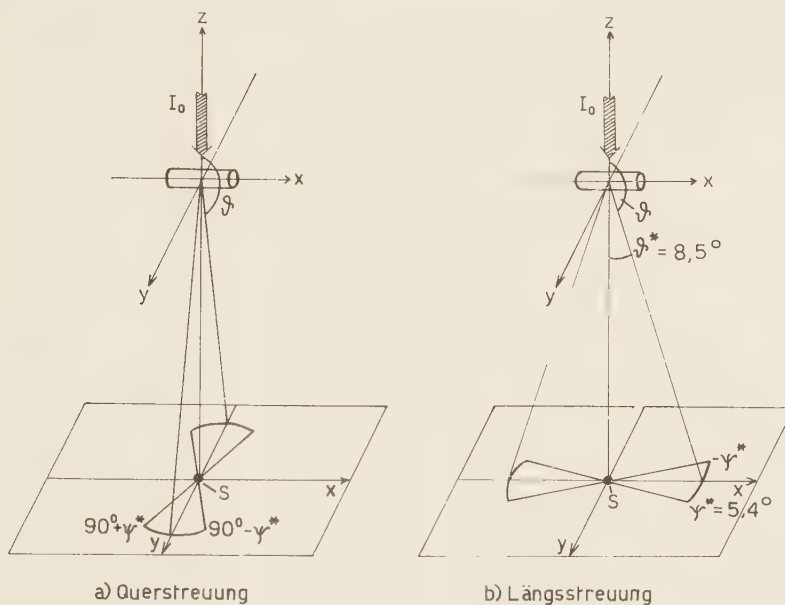


Fig. 4. Form und Aufstellung der Sektorblende, durch welche die in den Multiplier einfallende Streustrahlung begrenzt wurde.

Im Nullpunkt des Koordinatensystems ist die Lage eines zylinderförmigen, in Richtung der Strömung orientierten Teilchens angedeutet. In der darunter dargestellten Ebene ist bei a) die Stellung der Sektorblende zur Beobachtung der Querstreuung, bei b) die Stellung der Sektorblende zur Beobachtung der Längsstreuung des dargestellten Teilchens angedeutet. Die Primärintensität I_0 fällt in Richtung der negativen z -Achse ein. Der durch die Lösung ungestreut hindurchtretende Anteil des primär einfallenden Lichtes wurde durch ein im Mittelpunkt des Blendenausschnittes angebrachtes Scheibchen S ausgeblendet

Als Lichtquelle diente eine Punktlampe S, welche von einem Akkumulator gespeist wurde. In Serie zu ihr war ein Eisenwasserstoff-Widerstand geschaltet, der die bei stundenlangem Betrieb langsam etwas abfallende Akkumulatorenspannung kompensierte. Das von der Lampe S aus einfallende Licht wurde mittels einer rotierenden, durch einen Synchronmotor angetriebenen Sektorblende mit einer Frequenz von 50 Hz unterbrochen. Die durch das intermittierend einfallende Licht am Photomultiplier entstehende Wechselspannung wurde mit Hilfe eines elektronischen Verstärkers weiterverstärkt und mit Hilfe eines Röhrenvoltmeters abgelesen. Die Linearität der elektrischen Messanordnung erwies sich als sehr gut. Zur Verminderung des Störuntergrundes wurde der wirksame Frequenzbereich des Verstärkers auf ein schmales Band in der Nähe von 50 Hz eingeschränkt. Die Hochspannung für den Photomultiplier wurde elektronisch stabilisiert, während die Wechselspannung für den Betrieb des Hochspannungsstabilisierungsgerätes und für den Gleichrichter einem SÖRENSEN-Netzstabilisierungsgerät entnommen wurde. Dadurch konnte die äusserst spannungsabhängige Verstärkung des Photomultipliers über Stunden so konstant gehalten werden, dass Messungen auf 0,5% genau gemacht werden konnten.

6. Verschwinden der geometrisch-optischen Lichtstreuung bei verschiedenen Strömungsgefällen und Temperaturen. – Bei diesen zunächst zu beschreibenden Versuchen wurde die Versuchsanordnung, einschliesslich der optischen Messung, in der alten Anordnung verwendet, d. h. es wurde die durch die strömende Lösung hervorgerufene Streufigur visuell auf einer Mattscheibe beobachtet. Nacheinander wurden die in Tab. 2 beschriebenen Lösungen L-1 bis L-4 in den Strömungsapparat gebracht, und es wurde für verschiedene Temperaturen je dasjenige Strömungsgefälle q_{krit} bestimmt, bei welchem die Streufigur auf der Mattscheibe gerade zum Verschwinden kam.

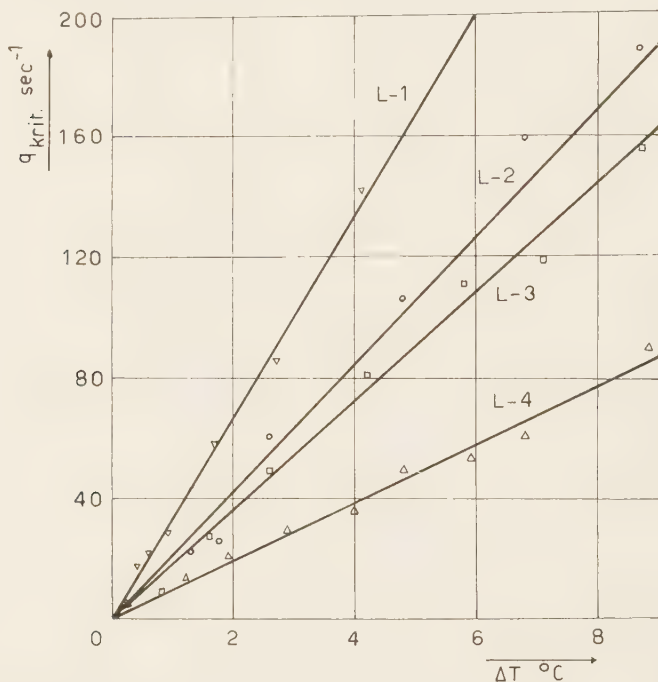


Fig. 5. Beobachtung des Verschwindens der auf dem Schirm visuell beobachtbaren Streufigur bei verschiedenen Strömungsgefällen und Temperaturen.

Es ist für die Versuchslösungen L-1 bis L-4 das kritische Strömungsgefälle q_{krit} , bei welchem die elliptische Streufigur für das Auge gerade verschwindet, gegen ΔT aufgetragen. ΔT ist die Differenz zwischen der Entmischungstemperatur der Lösung und der jeweiligen Versuchstemperatur

Die Ergebnisse sind in Fig. 5 dargestellt, in welcher das kritische Strömungsgefälle q_{krit} gegen ΔT aufgetragen ist (vgl. Legende zu Fig. 5). Aus der Figur ist ersichtlich, dass die erhaltenen Messpunkte für jede einzelne Lösung, z. B. für die Lösung L-1 oder L-2, je auf einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden liegen. Dies bedeutet, dass zwischen q_{krit} und ΔT eine Beziehung besteht von der Form:

$$q_{krit} = \alpha \cdot \Delta T. \quad (3)$$

Es ist weiter ersichtlich, dass die Neigung der Geraden, d. h. die α -Werte, gemäss Gleichung (3) für die verschiedenen Lösungen stark verschiedene Zahlenwerte be-

sitzen. Sie sind in Spalte 2 von Tab. 4 angegeben. Durch die Proportionalität von q_{krit} mit ΔT ist eine der Aussagen der früheren Arbeit bestätigt, indem aus den Beobachtungen an der damaligen Versuchslösung [L-S] die Beziehung (3) abgeleitet und für α ein Wert 20 ermittelt worden war (letzte Zeile von Tab. 4).

Tabelle 4. Abhängigkeit der zur Erzeugung einer kritischen Entmischungstemperatur von 30° notwendigen Polymerkonzentration $C_{E, 30^\circ}$, sowie Abhängigkeit der α -Werte (Gleichung 3) vom mittleren Molekulargewicht der Polymeren

Lösung	α	$\sqrt{M_{PS} \cdot \overline{M}_{AEC}} = \overline{\overline{M}}$	$C_{E, L-i, 30^\circ}$ in %
L-1	33,6	108 000 = $\overline{\overline{M}}_{L-1}$	3,12
L-2	21,2	190 000 = $\overline{\overline{M}}_{L-2}$	2,31
L-3	18,8	260 000 = $\overline{\overline{M}}_{L-3}$	1,905
L-4	9,6	360 000 = $\overline{\overline{M}}_{L-4}$	1,27
L-S	20,0	111 000	2,68

Die Zusammensetzung der Lösungen L-1 bis L-4 ist aus Tab. 2 zu entnehmen. Ausser dem Werte von α ist in der dritten Spalte von Tab. 4 das geometrische Mittel $\overline{\overline{M}}$ der Molekulargewichte der für die Herstellung der Lösungen verwendeten Präparate von Polystyrol und Äthylcellulose angegeben, und in der vierten Spalte die Totalkonzentration $C_{E, L-i, 30^\circ}$ an Polymer (Äthylcellulose + Polystyrol), welche für die Erzeugung einer kritischen Entmischungstemperatur von 30° notwendig ist.

Aus Fig. 5 und Tab. 4 ist weiter ersichtlich, dass die Neigung α der Geraden mit steigendem Polymerisationsgrad der zur Herstellung der Lösungen verwendeten Polymeren stark abnimmt; und aus der letzten Spalte von Tab. 4 ist zu ersehen, dass etwas Ähnliches auch für die zur Erzeugung einer kritischen Entmischungstemperatur von 30° notwendige Totalpolymerkonzentration $C_{E, L-i, 30^\circ}$ zutrifft; d. h. je höher der Polymerisationsgrad ist, bei desto kleinerer Gesamtkonzentration an Polymer tritt (bei 30°) eine Entmischung ein und desto leichter lässt sich andererseits die Entmischung durch Anlegen eines Strömungsgefälles rückgängig machen. Es ist nahelegend, diese qualitativen aus Tab. 4 zu entnehmenden Zusammenhänge in eine vorläufige quantitative Form zu bringen.

7. Beziehung zwischen der Konstanten α von Gleichung (3) und dem mittleren Molekulargewicht der polymerhomologen Polystyrole und Äthylcellulosen. – Um einen Zusammenhang zwischen der Konstanten α mit dem geometrischen Mittel der Molekulargewichte der in der Lösung vorhandenen Polymere (Spalten 2 und 3 der Tab. 4) zu erhalten, bilden wir die Quotienten $\overline{\overline{M}}_{L-2}/\overline{\overline{M}}_{L-1}$; $\overline{\overline{M}}_{L-3}/\overline{\overline{M}}_{L-1}$ und $\overline{\overline{M}}_{L-4}/\overline{\overline{M}}_{L-1}$ einerseits und die Quotienten α_1/α_2 ; α_1/α_3 und α_1/α_4 andererseits. Man erhält die in Tab. 5 angegebenen Zahlen.

Man erkennt, dass diese Quotienten (Spalten 2 und 3 von Tab. 5) nahezu übereinstimmen, so dass offenbar allgemein näherungsweise gilt:

$$\alpha_1/\alpha_i = \overline{\overline{M}}_{L-i}/\overline{\overline{M}}_{L-1} \quad (4)$$

oder

$$\alpha_i = \alpha_1 \frac{\overline{\overline{M}}_{L-i}}{\overline{\overline{M}}_{L-1}} = \frac{\text{const.}}{\overline{\overline{M}}_{L-i}} = \frac{3,6 \cdot 10^{-6}}{\overline{\overline{M}}_{L-i}}, \quad (5)$$

Tabelle 5. Abhängigkeit der α -Werte (Gleichung 3) vom mittleren Molekulargewicht der zur Vermischung gebrachten Proben von Äthylcellulose und Polystyrol. Vergleich der α -, $\bar{M}$ - und $C_{E,L,30^\circ}$ -Werte der Lösungen L-2, L-3 und L-4 je mit den α -, $\bar{M}$ - und $C_{E,L,30^\circ}$ -Werten der Lösung L-1

Mit Lösung L-1 zum Vergleich gebrachte Lösung	Quotient der α -Werte α_1/α_i	Quotient der $\bar{M}$ -Werte $\bar{M}_{L-i}/\bar{M}_{L-1}$	Quotient der $C_{E,L,30^\circ}$ -Werte $(C_{E,L-1,30^\circ}/C_{E,L-i,30^\circ})^{1/2}$
L-2	1,6	1,8	1,6
L-3	1,8	2,4	2,1
L-4	3,5	3,3	3,9

d. h. die Konstante α (Gleichung 3) oder das Strömungsgefälle q_{krit} , welches notwendig ist, um im Falle $\Delta T = 1$ die geometrische Streufigur zum Verschwinden zu bringen, ist umgekehrt proportional der ersten Potenz des mittleren Molekulargewichtes der in der Lösung vorhandenen Hochpolymeren.

Eine hierzu analoge Betrachtung lässt sich anwenden, um eine Beziehung zu finden zwischen dem mittleren Molekulargewicht der Polymeren und der für eine bestimmte kritische Entmischungstemperatur notwendigen Polymerkonzentration. Es ist, bevor wir dies tun, richtig, eine Angabe zu machen über die Ermittlung der in der letzten Spalte von Tab. 5 angegebenen, eine Entmischungstemperatur von 30° ergebenden Polymerkonzentration $C_{E,L,30^\circ}$.

Wie bereits oben erwähnt, wurden die Konzentrationen bei der Herstellung der Lösungen L-1 bis L-4 so gewählt, dass die kritischen Entmischungstemperaturen in der Nähe von 30°C liegen. Die tatsächlichen Entmischungstemperaturen zeigten aber Abweichungen (letzte Spalte von Tab. 2). Eine Umrechnung gelingt wie folgt auf Grund der für die Lösung L-S in der Dissertation von SILBERBERG³⁾ enthaltenen Angaben:

Es besitzt das von SILBERBERG untersuchte System PS-AeC-Benzol (Tab. 2) bei einer Gesamtkonzentration an Hochpolymeren von 2,94% eine Entmischungstemperatur von $31,7^\circ$, bei einer Gesamtkonzentration von 2,59% hingegen eine solche von $26,3^\circ$. Nehmen wir an, dass bei gegebenem Molekulargewicht und bei gleich bleibendem Mengenverhältnis der Komponenten in der Lösung beim Übergang von der Gesamtkonzentration von c_1 auf c eine Änderung der kritischen Entmischungstemperatur eintritt, welche proportional der vorgenommenen relativen Konzentrationserhöhung $(c-c_1)/c_1$ ist, so können wir setzen:

$$t_{kr,c} = t_{kr,c_1} + \beta(c - c_1)/c_1. \quad (6)$$

Für die Konstante β erhält man aus den oben angegebenen Daten den Wert $\beta = 40$. Wir dürfen annehmen, insbesondere wenn es sich um die Ermittlung einer kleinen Korrektur handelt, dass dieser Wert von β für Lösungen, welche aus Polymerhomologen des Polystyrols und der Äthylcellulose hergestellt sind, seinen Wert behält. Setzen wir $t_{kr,c} = 30$ und $\beta = 40$, so erhalten wir durch Auflösen von (6) nach c für die der kritischen Entmischungstemperatur 30° entsprechende Gesamtpolymerkonzentration $C_{E,30^\circ}$ die Beziehung

$$C_{E,30^\circ} = C_{E,t_1} \left[1 + \frac{30 - t_{kr,c_1}}{40} \right]. \quad (7)$$

Sie gestattet uns, für ein aus Polystyrol, Äthylcellulose und Benzol bestehendes System, dessen Entmischungstemperatur bei einer bestimmten Konzentration c_{E, t_1} gleich t_{kr, c_1} ist, die einer Entmischungstemperatur von 30° entsprechende Konzentration $C_{E, 30^\circ}$ zu berechnen. Die daraus und aus den Angaben von Tab. 2 für die Lösungen L-1 bis L-4 folgenden Konzentrationen $C_{E, 30^\circ}$ sind, wie erwähnt, in der letzten Spalte von Tab. 4 angeführt.

8. Beziehung zwischen der für eine kritische Entmischungstemperatur notwendigen Polymerkonzentration und dem mittleren Molekulargewicht der polymerhomologen Polystyrole und Äthylcellulosen. Um auf Grund von Tab. 4 einen solchen Zusammenhang zu finden, bilden wir einerseits die Quotienten $\bar{M}_{L-2}/\bar{M}_{L-1}$; $\bar{M}_{L-3}/\bar{M}_{L-1}$ und $\bar{M}_{L-4}/\bar{M}_{L-1}$ und anderseits die reziproken Quotienten der entsprechenden zur Potenz $3/2$ erhobenen, für eine kritische Entmischungstemperatur von 30° notwendigen Konzentrationen, also die Quotienten

$$(C_{E, L-1, 30^\circ}/C_{E, L-2, 30^\circ})^{3/2}; (C_{E, L-1, 30^\circ}/C_{E, L-3, 30^\circ})^{3/2} \text{ und } (C_{E, L-1, 30^\circ}/C_{E, L-4, 30^\circ})^{3/2}.$$

Man sieht (Tab. 5, 3. und 4. Spalte), dass die so gebildeten Quotienten nahezu übereinstimmen, so dass offenbar, wenigstens *näherungsweise* eine Beziehung gilt:

$$\left(\frac{C_{E, L-1, 30^\circ}}{C_{E, L-i, 30^\circ}} \right)^{3/2} = \frac{\bar{M}_{L-i}}{\bar{M}_{L-1}}; \quad \text{oder} \quad \frac{C_{E, L-1, 30^\circ}}{C_{E, L-i, 30^\circ}} = \left(\frac{\bar{M}_{L-i}}{\bar{M}_{L-1}} \right)^{2/3}; \quad (8)$$

d. h. wir haben für eine Polystyrol-Äthylcellulose-Benzollösung mit im angemessenen Rahmen beliebigem mittlerem Polymerisationsgrade $\bar{M}_{L-i}$:

$$C_{E, L-i, 30^\circ} = C_{E, L-2, 30^\circ} \cdot \left(\frac{\bar{M}_{L-2}}{\bar{M}_{L-i}} \right)^{2/3}, \quad \frac{1}{(\bar{M}_{L-i})^{2/3}} = \text{const.} \cdot \frac{1}{(\bar{M}_{L-2})^{2/3}}. \quad (9)$$

Die Konstante in dieser Gleichung bestimmt sich aus den angegebenen Werten für $C_{E, L-2, 30^\circ}$ und $\bar{M}_{L-2}$ und den entsprechenden Werten für die anderen Lösungen im Mittel zu $7,2 \cdot 10^3$, so dass man erhält:

$$C_{E, L-i, 30^\circ} = 7,2 \cdot 10^3 \left(\bar{M}_{L-i} \right)^{-2/3}. \quad (10)$$

Wir können noch diese Zahlen in (6) einsetzen und erhalten

$$t_{E, c} = 30 + 40 \left[1,4 \cdot 10^{-4} \cdot c \bar{M}^{2/3} - 1 \right]. \quad (11)$$

Dies ist eine Beziehung, welche uns gestattet, die für das System Polystyrol-Äthylcellulose-Benzol charakteristische Entmischungstemperatur in Funktion des geometrischen Mittels der Molekulargewichte der Polymerkomponenten $\bar{M}$ und deren Gesamtkonzentration c (in %) anzugeben. Selbstverständlich ist vorauszusetzen, dass die betrachtete Entmischungstemperatur $t_{E, c}$ von 30° nicht allzusehr abweicht. Die Beziehung zeigt, dass und ungefähr wie $t_{E, c}$ mit wachsender Gesamtkonzentration c und mit dem geometrischen Mittel des Molekulargewichtes der Hochpolymeren ansteigt. Man beachtet, dass die für das Eintreten einer Entmischung notwendige Konzentration nach (10) proportional $(\bar{M})^{-2/3}$ ist, dass dagegen nach (5) das bei gegebenem ΔT die geometrische Streufigur gerade zum Verschwinden bringende Strömungsgefälle q_{krit} proportional $(\bar{M})^{-1}$ ist. Die beiden Grössen ändern sich mit wachsendem $\bar{M}$ im gleichen Sinn, aber mit einer verschiedenen Potenz von $\bar{M}$.

9. Messung der Intensität der Lichtstreuung in Abhängigkeit von Strömungsgefälle und Temperatur. Zur Messung der Intensität des gestreuten Lichtes wurde die in Abschnitt 5 beschriebene Multiplier-Anordnung verwendet. Indem während der Messung die Achse des vor dem Multiplier angebrachten Blenden-ausschnittes einmal senkrecht und dann parallel zum Spalt des Strömungsapparates orientiert wurde, konnte sowohl die in Richtung der Strömung erfolgende Streuung als auch die senkrecht dazu eintretende Streuung erfasst werden. In Fig. 6 ist eine typische Messreihe an der Lösung L-1 dargestellt.

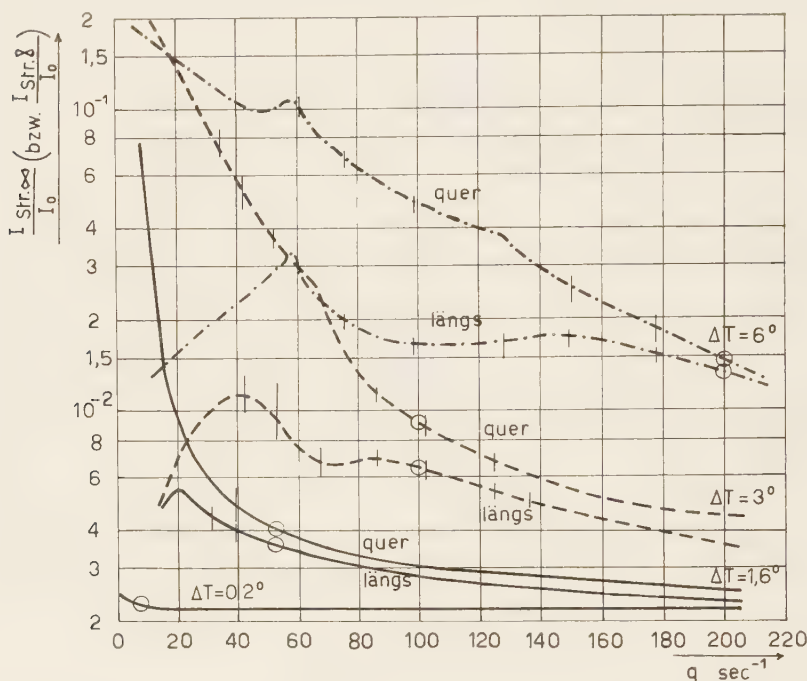


Fig. 6. Beobachtung der durch die Versuchslösung L-1 hervorgerufenen Lichtstreuung bei verschiedenen Strömungsgefällen und bei um verschiedene Werte ΔT unterhalb der Entmischungstemperatur liegenden Temperaturen.

Aufgetragen ist in logarithmischem Maßstabe, in Funktion der angelegten Strömungsgefälles q , die in dem durch die Sektorblende bestimmten Winkelbereich in den Multiplier einfallende Streuintensität I , geteilt durch die Intensität I_0 des Primärstrahls. Je nach der Orientierung der Sektorblende (vgl. Fig. 4) unterscheiden wir zwischen der relativen Längs- ($I_{\text{längs}}/I_0$) und der relativen Querstreuung (I_{quer}/I_0).

Als Hauptergebnis ist festzuhalten, dass die Streustrahlung im allgemeinen nicht plötzlich auf einen konstanten Wert oder sogar plötzlich auf Null absinkt. Ein rascher Abfall zeigt sich nur dann, wenn unmittelbar unterhalb der Entmischungstemperatur gemessen wird. (Kurve für $\Delta T = 0,2^\circ$ in Fig. 6.)

Auf den Wert Null wird die Intensität der Streustrahlung deswegen nicht absinken, weil eine gewisse Streuung stets durch Reflexion des Lichtes an Linsen und Blenden, sowie durch Streuung an den Makromolekeln in der Lösung und an Staubteilchen hervorgebracht wird. Die letzteren Ursachen sind unabhängig vom herr-

schenden, Strömungsgefälle. Insbesondere werden die Makromolekeln durch ein Strömungsgefälle von der Grössenordnung, wie es bei diesen Messungen angewendet wurde, noch nicht orientiert und deformiert⁷⁾. Die Grösse des Streuuntergrundes konnte durch Erwärmen der Lösung im Strömungsapparat über die Entmischungstemperatur festgestellt werden. Es ergab sich für den Streuuntergrund ein Wert von 0,4% der einfallenden Intensität. Durch Einfüllen von reinem Benzol in den Apparat war es weiterhin möglich, den Streuanteil der Linsen, Blenden und Staubpartikel gesondert zu bestimmen. Er betrug 0,17% der einfallenden Intensität.

In Fig. 6 sind durch Kreise auf den Kurven die Stellen markiert, an denen nach den in Fig. 4 dargestellten Beobachtungen die geometrisch-optische Streufigur bei der visuellen Mattscheibenbeobachtung verschwindet. Schon vor der Erreichung dieses Punktes zeigte sich bei allen Lösungen ein Instabilwerden der Streufigur, indem bei der visuellen Beobachtung auf dem Schirmbild die Achse des Streuellipsoids, welche sich bei steigendem Strömungsgefälle senkrecht zur Strömungsrichtung gestellt hatte, beim weiteren Anwachsen des Strömungsgefälles unruhig wird, indem sich die Orientierung um 10 bis 45° ändert unter gleichzeitiger Herabsetzung des Achsenverhältnisses um beispielsweise 50%. Bei den mit Hilfe des Multipliers durchgeführten quantitativen Messungen zeigt sich das Instabilwerden der Streufigur in starken Schwankungen der bei diesen Werten des Strömungsgefälles gemessenen Längs- und Quer-Streuungsintensitäten. Unter Längs- und Querstreuung ist hier die Streuung definiert, welche beobachtet wird, wenn die Achse der Blende (Fig. 4) parallel und senkrecht zum *Strömungsgefälle* der Flüssigkeit orientiert ist. Wegen der Schwankung in der Orientierung der Streufigur, welche ihrerseits die Orientierung der *Teilchenachse* widerspiegelt, ist in diesem Gebiete die Orientierung der Blende (parallel und senkrecht zum Strömungsgefälle) nicht mehr unbedingt gleichbedeutend mit einer Orientierung der Blende parallel und senkrecht zur Teilchenachse; ein Umstand, der die Auswertung erschwert und gebührend zu berücksichtigen ist. In den Kurven von Fig. 6 ist die Schwankung der gemessenen Längs- und Quer-Streuungsintensitäten dadurch angedeutet, dass anstelle von Messpunkten jeweils eine senkrechte Gerade eingetragen wurde, deren Länge der beobachteten Schwankung entspricht. Diese Schwankungen der Längs- und insbesondere der Quer-Streuungsintensitäten bzw. die Schwankungen des Achsenverhältnisses und der Orientierung der Streuellipse bei den visuellen Beobachtungen sind *nicht* etwa durch Übergang zur Turbulenz zu deuten, indem Turbulenz nach Gleichung (2a) in unserem Apparate erst bei viel höherem Strömungsgefälle ($q = 260 \text{ sec}^{-1}$) eintreten würde. Die Deutung des Phänomens ist vielmehr in einem Instabilwerden der Teilchenform zu suchen in dem Sinne, dass bei steigendem Strömungsgefälle die bei der Phasentrennung entstandenen Tropfen zunächst zu Ellipsoiden und dann zu sehr langen dünnen Fäden, deren Achse parallel zur Strömungsrichtung liegt, ausgezogen werden, dass aber diese Fäden bei steigendem Strömungsgefälle instabil werden und wieder in kurze, weniger gut orientierte Ellipsoide zerfallen (siehe nachfolgenden Teil II).

10. Auswertung und Diskussion der Streulichtmessungen. – Um im Rahmen des Möglichen eine etwas genauere Auswertung der so aufgenommenen, in Fig. 6

⁷⁾ W. KUHN & H. KUHN, Helv. 26, 1394 (1943).

wiedergegebenen Streulichtmessungen zu gewinnen, wurde eine *Theorie* entwickelt, durch welche die Längs- und Querstreueung zylindrischer Teilchen bestimmter Länge und bestimmten Durchmessers entwickelt wird, und zwar unter der Voraussetzung, dass die Zylinderachse sämtlicher Teilchen in die x -Richtung von Fig. 4a und 4b gelegt ist, während die Achse der Blende im Falle der Querstreueung in die y -Richtung,

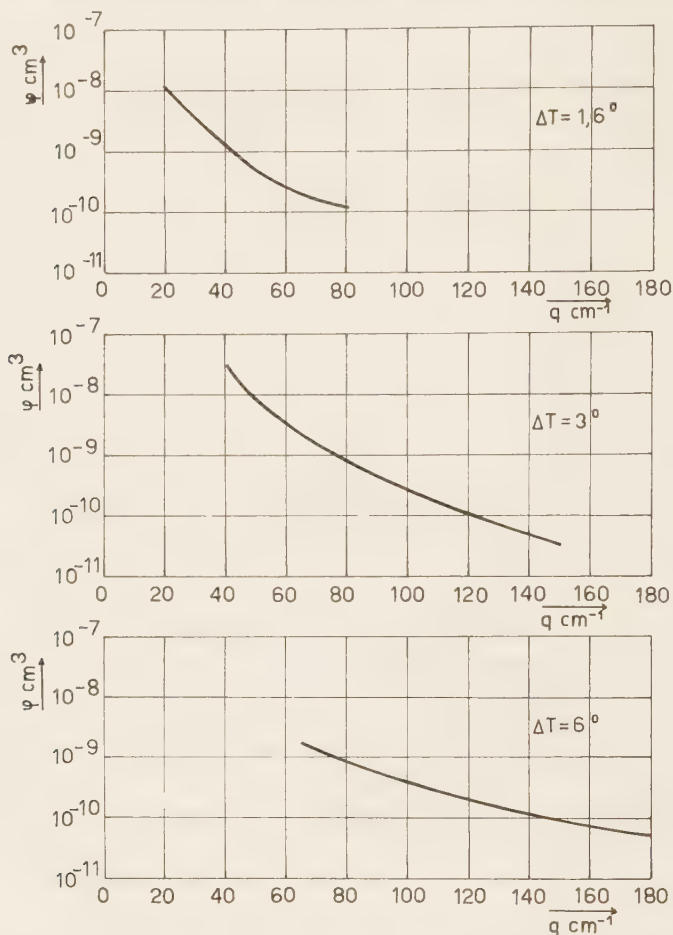


Fig. 7. Volumen φ (cm^3) der Teilchen, welche bei einem Strömungsgefälle q und bei einer um ΔT° unterhalb der Entmischungstemperatur liegenden Versuchstemperatur in der Versuchslösung L-1 vorliegen.

Die im logarithmischen Maßstab aufgetragenen Werte für die Volumina φ wurden mit Hilfe einer hierfür entwickelten Theorie aus den in Fig. 6 dargestellten Streumessungen berechnet.

im Falle der Längsstreueung in die x -Richtung gelegt ist, und unter der weiteren Voraussetzung, dass sowohl der Brechungsindexunterschied Δn zwischen den Zylindern und dem Einbettungsmedium als auch der Durchmesser der Teilchen klein ist, in solcher Weise, dass die Gangdifferenz zwischen Licht, das den Zylinder durchsetzt, und solchem, das neben dem Zylinder durchgeht, *klein gegenüber der Lichtwellenlänge ist*.

Die aus diesen Betrachtungen sich ergebenden Beziehungen, die in einer nächstfolgenden Arbeit genauer begründet und wiedergegeben werden sollen, ermöglichen es, soweit die soeben angegebenen Voraussetzungen erfüllt sind, aus den beobachteten Intensitäten der Längs- und Querstreuung, Δn und dem relativen Volumen von Zylindern und Einbettungsmedium das *Volumen* und das *Achsenverhältnis* der Einzelteilchen zu bestimmen.

Wie wir gesehen haben, ist die Voraussetzung, dass die Richtung der Teilchenachse mit der Translationsrichtung der Flüssigkeit im Strömungsapparat übereinstimmt, bei einem Teil der angewendeten Lösungen und Strömungsgefälle zutreffend, bei einem andern Teil der angewendeten Strömungsgefälle aber *nicht* erfüllt.

Falls die Richtung der Teilchenachse mit der Translationsrichtung der Flüssigkeit im Strömungsapparat *nicht oder ungenau* übereinstimmt, so ist einzusehen, dass bei Einsetzung der bei der Längs- und Querstreuung beobachteten Daten (Achse der Blende in Fig. 4 parallel und senkrecht zum Strömungsgradienten) in die Gleichungen, welche für den Fall einer parallelen Orientierung der Teilchenachsen mit der Strömungsrichtung gültig *wären*, ein zu kleines Verhältnis der Längsabmessung zur Querabmessung der Teilchen erhalten wird. Aus einer Nichtübereinstimmung der Längs- und Querstreuung, z. B. aus der Nichtübereinstimmung der beiden Kurven für $\Delta T = 3^\circ$ in Fig. 6, kann daher bei den in Frage kommenden q -Werten auf das Vorliegen länglicher Teilchen, bzw. auf einen *Mindestwert des Achsenverhältnisses* geschlossen werden. Wir verzichten, um eine Verwechslung dieser Mindestwerte mit den tatsächlichen Werten des Achsenverhältnisses zu vermeiden, auf die graphische Wiedergabe der so bestimmten Mindestwerte des Achsenverhältnisses. Als Ergebnis halten wir lediglich fest, dass auf Grund der Kurven (Fig. 6) in dem Gebiet, in welchem die Streufigur instabil wird, mit Sicherheit eine starke Abnahme des tatsächlichen Achsenverhältnisses, von z. B. 10 oder 20 auf Werte, die in der Nähe von 4 liegen dürften, statthat.

Im Gegensatz zum Zahlenwert des Achsenverhältnisses ist das *absolute Teilchen-volumen*, welches sich in bekannter Weise aus der Grösse der Längsachse und der Querachse der Ellipsoide ergibt, viel weniger abhängig von der Voraussetzung, dass die Achse der Blende (Fig. 4), welche bei den Messungen parallel bzw. senkrecht zum Strömungsgradienten gestellt wird, mit der Richtung der grossen bzw. kleinen Achse der in der Suspension befindlichen Ellipsoide übereinstimmt. Die aus den Streukurven Fig. 6 ermittelten Volumina φ der in der Suspension enthaltenen Ellipsoide sind in Fig. 7 wiedergegeben. Man stellt anhand dieser Figur fest, dass das Volumen der Teilchen mit grösser werdendem Strömungsgefälle stets abnimmt, und dass dabei der Abfall bei umso kleineren q -Werten erfolgt, je näher die Versuchstemperatur bei der kritischen Entmischungstemperatur der Lösung liegt.

Der CIBA-STIFTUNG danken wir für Mittel, die uns zur Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung gestellt wurden.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden (im Anschluss an eine Arbeit von W. KUHN und A. SILBERBERG) die Bedingungen hinsichtlich Konzentration und Temperatur festgestellt, unter denen bei gleichzeitiger Gegenwart von Polystyrol und Äthylcellulose in Benzol eine Phasentrennung in eine hauptsächlich Polystyrol und eine hauptsächlich Äthyl-

cellulose enthaltende Phase auftritt. Ausserdem wird die Form und Grösse der bei der Entmischung sich bildenden Tropfen in Abhängigkeit von einem im System aufrecht erhaltenen Strömungsgefälle festgestellt. Dabei werden die sämtlichen Erscheinungen als Funktion des Polymerisationsgrades der genannten makromolekularen Substanzen (Polystyrol und Äthylcellulose) festgestellt.

Das Mengenverhältnis von Polystyrol und Äthylcellulose wurde vorzugsweise so gewählt, dass die Menge der bei der Entmischung entstehenden beiden Phasen ungefähr gleich gross war und dass die kritische Entmischungstemperatur (d. h. die Temperatur, oberhalb deren keine Phasentrennung mehr auftritt) in der Gegend von 30°C (zwischen 26 und 32°) lag. Das Mengenverhältnis der bei der Entmischung entstehenden Phasen erwies sich im Bereiche von etwa 20 bis 30° als von der gewählten Temperatur nur wenig abhängig. Der Unterschied der Brechungsindices der beiden Phasen war der Temperaturdifferenz ΔT zwischen kritischer Entmischungstemperatur und Versuchstemperatur proportional.

Die Gesamtkonzentration an hochmolekularer Substanz (Konzentration an Polystyrol und Äthylcellulose zusammen), welche erforderlich ist, damit bei 30° gerade noch eine Entmischung eintritt, ist (in g pro 100 g Lösung) gleich $7,2 \cdot 10^3 \cdot (\bar{M})^{-3/2}$, wenn $\bar{M}$ das geometrische Mittel der Molekulargewichte der verwendeten Proben von Polystyrol und Äthylcellulose bedeutet. Die für das Eintreten einer Entmischung erforderliche Konzentration an Polymeren ist somit umso kleiner, je höher das Molekulargewicht der eingesetzten Substanzen ist. Auf Grund zusätzlicher Beobachtungen wird die Höhe der kritischen Entmischungstemperatur (für Entmischungstemperaturen, die von 30° nicht allzuweit entfernt liegen) als Funktion der Konzentration und des mittleren Molekulargewichtes der verwendeten Proben von Polystyrol und Äthylcellulose angegeben.

Bei Aufrechterhaltung eines Strömungsgefälles tritt eine Zerteilung der bei der Trennung entstehenden Phasen in Tropfen, welche im Strömungsgefälle eine Deformation und Orientierung erfahren, auf. Die Form und Grösse der entstehenden Tropfen bzw. Ellipsoide oder Fäden wird dadurch festgestellt, dass durch die strömende Lösung hindurch das Bild einer punktförmigen Lichtquelle auf eine Mattscheibe entworfen und visuell beobachtet wird, und in weiteren Versuchen insbesondere dadurch, dass die Beobachtung auf der Mattscheibe durch einen Photomultiplier ersetzt wird. Die Verwendung einer geeigneten Blende im Photomultiplier erlaubt es, nacheinander die Streuintensitäten parallel zur Richtung des in der Flüssigkeit vorhandenen Strömungsgefälles (Parallelstreuung) und in der dazu senkrechten Richtung (Querstreueung) zu messen.

Bei kleinem Strömungsgefälle tritt eine Deformation und Orientierung zunächst makroskopischer Tropfen, und als Folge davon in statistischer Weise eine geometrische Ablenkung des durch das System hindurchtretenden Lichtes ein. Anstelle eines Punktes auf der Mattscheibe entsteht eine Ellipse, aus deren Orientierung und Beschaffenheit auf die Grösse und Orientierung der im Gemisch enthaltenen Tropfen geschlossen werden kann. In Verallgemeinerung einer *l. c.* gemachten Beobachtung wird festgestellt, dass dieses geometrische Streubild bei Erreichung eines bestimmten Strömungsgefälles q_{krit} verschwindet. Es gilt hiefür $q_{krit} = \alpha \cdot \Delta T$ (ΔT = Temperaturdifferenz zwischen kritischer Entmischungstemperatur und Versuchstemperatur).

Dabei ist $\alpha = 3,6 \cdot 10^6 \cdot M^{-1}$, also umso kleiner je höher das mittlere Molekulargewicht der im Versuche verwendeten Proben von Polystyrol und Äthylcellulose ist.

Die Messung der Streuintensität mit Hilfe des Photomultipliers und deren Deutung zeigen, dass beim genannten kritischen Strömungsgefälle (im Gegensatz zu der *l. c.* geäußerten Vermutung) keine völlige Aufhebung der Entmischung, sondern zunächst eine Aufteilung der von der einen Phase in der anderen gebildeten langgezogenen Fäden in kurze und entsprechend nicht mehr parallel zur Strömungsrichtung orientierte Fäden eintritt. Für das Verschwinden der geometrischen Streufigur ist es dabei wesentlich, dass bei starker Erniedrigung des Durchmessers der Ellipsoide oder Fäden die Beeinflussung des Strahlenganges des durch das System hindurchtretenden Lichtes anstatt durch vielfache geometrische Ablenkung durch die Interferenzphänomene zu beschreiben ist, welche sich einstellen, wenn die Gangdifferenz eines durch das Teilchen und eines neben dem Teilchen durchtretenden Lichtstrahles klein gegen 2π wird. Die Anwendung der für diesen Fall entwickelten Formeln gestattet eine Bestimmung des ungefähren Teilchenvolumens in Abhängigkeit vom Strömungsgefälle. Dabei zeigt sich, dass bei starker Steigerung des Strömungsgefälles die bei mittleren Strömungsgefällen gebildeten langgestreckten parallel zur Strömungsrichtung orientierten Fäden instabil werden und in kurze weniger gut orientierte Ellipsoide zerfallen.

Curriculum vitae

Ich, FRANZ BURKHARDT, wurde am 19. Januar 1930 als Sohn des Joseph Burkhardt und der Martha geb. Vogt in Basel geboren. Ich bin Bürger von Basel und Ruschein (GR.). Mein Vater starb im Jahre 1945. Meine Mutter wohnt in Basel.

Ich besuchte in Basel vier Jahre die Primarschule und acht Jahre das Humanistische Gymnasium, nämlich von 1940–1948. Ich schloss diese Schule mit der Matur ab. Nach einem kürzeren Unterbruch wegen Erwerbstätigkeit begann ich im Herbst 1948 meine Studien an der Universität Basel, studierte 1949/50 zwei Semester in Fribourg, danach bis zum Abschluss der Studien wieder in Basel.

Ich besuchte die Vorlesungen, Übungen und Praktika folgender Dozenten der Universität Basel: Prof. W. Kuhn, Prof. H. Kuhn, Prof. P. Huber, Prof. M. Fierz, Prof. E. Baldinger, Prof. E. Miescher, Prof. T. Reichstein, Prof. H. Erlenmeyer, Prof. A. Ostrowski, Prof. A. Speiser, Prof. P. Buchner, Dr. E. Batschelet, Dr. R. Conzelmann, Dr. Bleuler.

Meine Dissertation entstand unter der Leitung von Herrn Prof. W. Kuhn. Die Nebenfachexamina habe ich in folgenden drei Fächern bestanden: Physik, Chemie, Mathematik.

